

Shape-specific catalyst particles for hydrocarbon conversion reactions

Patent number: DE3315105

Publication date: 1983-11-17

Inventor: JOHN HANS-HEINO DR (DD); BECKER KARL DR (DD); BERROUSCHOT HANS-DIETER (DD); PRAG MANFRED DR (DD); MERK RALF (DD); LOCHELFELD WERNER (DD); NAGEL DIETER DIPL ING (DD); FRANKE HERMANN DR (DD); SCHUETTER HARTMUT DIPL ING (DD); LIMMER HEINZ DIPL CHEM (DD)

Applicant: LEUNA WERKE VEB (DD)

Classification:




- international: B01J23/88; B01J35/02

- european: B01J23/882; B01J35/02P; C10G45/08

Application number: DE19833315105 19830427

Priority number(s): DD19820239770 19820512

Also published as:

 SU1321460 (A1)
 DD218736 (A3)
 BG47826 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract of **DE3315105**

For hydrocarbon conversion by hydrogenation, a novel, effective, shape-specific catalyst is proposed, whose cross-sections are formed by figures which, as outer contour, have widely curved arcs which are connected to one another by short arcs of opposite curvature, straight connecting lines running between points on the wide arcs outside the geometric body. The catalyst is preferably used in hydrodesulphurisation and hydrodemetallisation of high-boiling hydrocarbon fractions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 15 105.9
㉑ Anmeldetag: 27. 4. 83
㉒ Offenlegungstag: 17. 11. 83

DE 33 15 105 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

12.05.82 DD WPB01J/239770

⑦① Anmelder:

VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«, DDR 4220
Leuna, DD

⑦④ Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

⑦② Erfinder:

John, Hans-Heino, Dr., DDR 4020 Halle, DD; Becker,
Karl, Dr., DDR 4803 Bad Kösen, DD; Berrouschot,
Hans-Dieter, DDR 4850 Weißenfels, DD; Prag,
Manfred, Dr., DDR 4090 Halle-Neustadt, DD; Merk,
Ralf, DDR 4203 Bad Dürrenberg, DD; Lochelfeld,
Werner; Nagel, Dieter, Dipl.-Ing., DDR 4373 Gröbzig,
DD; Franke, Hermann, Dr.; Schütter, Hartmut,
Dipl.-Ing.; Limmer, Heinz, Dipl.-Chem., DDR 1330
Schwedt, DD

⑤④ Formspezifische Katalysatorteilchen für Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen

Für die hydrierende Kohlenwasserstoffumwandlung wird ein neuer, effektiver formspezifischer Katalysator vorgeschlagen, dessen Querschnitte aus Figuren gebildet werden, die als äußere Begrenzung weitgeschwungene Bogen aufweisen, welche durch kurze Bogen entgegengesetzter Krümmung miteinander verbunden sind, wobei gerade Verbindungslinien zwischen Punkten auf den weiten Bögen außerhalb des geometrischen Körpers verlaufen. Der Katalysator wird vorzugsweise bei der Hydroentschwefelung und Hydroentmetallisierung hochsiedender Kohlenwasserstoffreaktionen eingesetzt.

(33 15 105)

Patentanspruch

1. Formspezifische Katalysatorteilchen fuer Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen der Zusammensetzung Nickel (II)-oxid und/oder Kobalt (II)-oxid und Molybdaen (VI)-oxid kombiniert mit einem Silizium (IV)-oxid haltigen Aluminiumoxid, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator aus extrudierten Teilchen besteht, deren Querschnitte aus Figuren gebildet werden, die als auessere Begrenzung weitgeschwungene Boegen aufweisen, welche durch kurze Boegen entgegengesetzter Kruemmung miteinander verbunden sind, wobei gerade Verbindungslinien zwischen Punkten auf den weiten Boegen ausserhalb des geometrischen Koerpers verlaufen und dass der Katalysator ein Porenvolumen von 0,40 bis 0,90 cm³/g, einen mittleren Porendurchmesser von 4 bis 20 nm, eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 300 m²/g, ein Verhaeltnis von geometrischer Oberflaeche zu geometrischem Volumen von 100 bis 600 cm⁻¹, einen Anteil von Poren mit Durchmesser von 25 bis 3750 nm von weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens und einen Anteil von Poren mit Durchmessern von 3 bis 10 nm von mindestens 90 % des Gesamtporenvolumens besitzt.
2. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass ein wirbelaehnliches Gebilde mit drei Armen gewaehlt wird.
3. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator ein Porenvolumen von 0,60 bis 0,90 cm³/g besitzt.
4. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator einen mittleren Porendurchmesser von 9 bis 20 nm aufweist.
5. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 250 m²/g besitzt.
6. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, dass sie 2 bis 5 Masse-% Nickel (II)- und/oder Kobalt (II)-oxid und 8 bis 15 Masse-% Molybdaen (VI)-oxid sowie 0,3 bis 3,0 Silizium (IV)-oxid und als Rest Aluminiumoxid enthalten.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 81114

Formspezifische Katalysatorteilchen fuer Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen

Die Erfindung betrifft Katalysatoren mit einer speziellen geometrischen Form, die fuer die hydrierende Umwandlung, insbesondere Hydrorafination, hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen geeignet sind.

Bekannt sind Hydrorafinationskatalysatoren, die zur Verbesserung des Wirkungsgrades in speziellen Formen hergestellt werden. In der US-PS 3674680 werden die Kleeblattform, die Kreuzform, die Ringform und eine C-Form beschrieben. Des weiteren werden Katalysatorformen gemaess DE-OS 2354558 beansprucht, die eine mehrlappige Querschnittsform aufweisen, wobei die Lappen durch Kombination oder Verschmelzung von Kreisen gebildet werden, zum Beispiel eine Hantel, eine Achterfigur und ein dreiblaettriger Klee ("Trilobes"). In einer anderen Patentschrift DE-OS 2817839 werden solche Kleeblattformen auch als Dreifach- oder Vielfachkeulchen

bezeichnet, wobei es aber keinen prinzipiellen Unterschied zu den in der vorhergehenden PS beschriebenen charakteristischen Form gibt. Katalysatoren in Form laenglicher Extrudate, die im Querschnitt Vorspruenge und Einkerbungen zeigen, werden auch in der US-PS 4133777 genannt.

Die DE-OS 2837018 beschreibt einen Katalysator mit sternfoermigem Querschnitt, vorzugsweise in Form eines Dreizacksterns. Diese Form soll gegenueber den anderen Formen an der Katalysatoroberflaeche keine Fluessigkeitsmenisken bilden, in denen nur ein verminderter Stoff- und Energietransport stattfinden wuerde.

Trotz dieser schon beschriebenen Formenvielfalt besitzen die bekannten Katalysatoren noch die Nachteile, dass sie entweder

- eine unguenstige hydrodynamische Form besitzen und/oder
- mechanisch wenig stabil sind und/oder
- technisch schlecht herstellbar sind und/oder
- ihre Aktivitaet und Standzeit noch nicht befriedigen.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, formspezifische Katalysatorteilchen zu finden, die auf Grund ihrer neuen Form mechanisch stabil sind, sich technisch leicht herstellen lassen und beim Einsatz hohe Aktivitaet und Standzeit aufweisen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, formspezifische Katalysatorteilchen fuer Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen zu entwickeln, die durch eine neue geometrische Form zur Verarbeitung hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen besonders geeignet sind.

Diese Aufgabe wird geloest, indem erfindungsgemaess der Katalysator aus extrudierten Teilchen besteht, deren Querschnitte aus Figuren gebildet werden, die als aeussere Begrenzung weitgeschwungene Boegen aufweisen, welche durch kurze Boegen entgegengesetzter Kruemmung miteinander verbunden sind, wobei gerade Verbindungslinien zwischen Punkten auf den weiten

Boegen ausserhalb des geometrischen Koerpers verlaufen und dass der Katalysator ein Porenvolumen von 0,40 bis 0,90 cm³/g, einen mittleren Porendurchmesser von 4 bis 20 nm, eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 300 m²/g, ein Verhaeltnis von geometrischer Oberflaeche zu geometrischen Volumen von 100 bis 600 cm⁻¹, einen Anteil von Poren mit Durchmessern von 25 bis 3750 nm von weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens und einen Anteil von Poren mit Durchmessern von 3 bis 10 nm von mindestens 90 % des Gesamtvolumens besitzt.

Das Gebilde (Wirbelform) hat vorzugsweise drei Arme. Es koennen aber auch zwei, vier oder mehr Arme gewaehlt werden.

Der Katalysator besitzt vorteilhafterweise ein Porenvolumen von 0,60 bis 0,90 cm³/g.

Es ist guenstig, wenn der Katalysator einen mittleren Porendurchmesser von 9 bis 20 nm aufweist.

Vorteilhafterweise besitzt der Katalysator eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 250 m²/g.

Beispiele fuer den Querschnitt des erfindungsgemaessen Gebildes bieten die beiliegenden Abbildungen. Es ist jedoch moeglich, dass die Katalysatorteilchen durch verschiedene Kruemmungsradien und unterschiedliche Laenge der Arme eine unregelmassige Gestalt aufweisen, wodurch das Lueckenvolumen zu steuern ist.

Ausserdem koennen auch Boegen mit ungleichmaessiger Kruemmung verwendet werden.

Der Fachmann wuerde einer solchen Katalysatorform normalerweise eine ungenuegende mechanische Festigkeit zuschreiben. Entgegen dieser Erwartung kann man aber Katalysatorteilchen herstellen, die auch im Vergleich mit dem bisher bekannten Katalysatorformen ausgezeichnete Bruch- und Abriebfestigkeiten besitzen.

Der vorgeschlagene formspezifische Katalysator, der aufgrund der Literaturangaben weniger vorteilhaft als beispielsweise ein Kleeblattprofil sein muesste, uebertrifft ueberraschenderweise andere bekannte Formen in seiner Wirksamkeit deutlich.

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet ist die Entschwefelung und Entmetallisierung hochsiedender Erdoel- Kohlenwasserstofffraktionen und rueckstaende.

Der Katalysator wird hergestellt, indem ein plastifiziertes Tonerdematerial durch eine Duesenplatte mit entsprechend profilierten Oeffnungen gedruickt wird, dieses Extrudat getrocknet, bei 723 bis 1073 K gegluht, mit Loesungen bzw. gemeinsamen Loesungen eines Nickel- und/oder Kobaltsalzes sowie eines Molybdaensalzes getraenkt, getrocknet und nochmals bei 723 bis 823 K gegluht wird.

Vorteilhafte Zusammensetzungen sind beispielsweise:

Nickel (II)- oder	
Kobalt (II)- oxid	2 bis 5 Masse-%
Molybdaen (VI)- oxid	8 bis 15 "
Silizium (IV)- oxid	0,3 bis 3,0 "
Aluminiumoxid	zu 100 "

Vorzugsweise besitzt der Katalysator einen Porenvolumenanteil von mindestens 90 % im Bereich von $r = 3$ bis 10 nm und wenig Poren ueber 10 nm fuer den Radius. In dieser Ausfuehrung besitzt der Katalysator hohe mechanische Festigkeit und gutes Dauerstandsvermoegen unter Prozessbedingungen. Das Gesamtporenvolumen sollte moeglichst mehr als $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ betragen.

Aufgrund der erfindungsgemaessen Katalysatorform, die weder Einkerbungen noch Winkel aufweist, kann sich das Kohlenwasserstoffoel als gleichmaessiger Film auf der aeusseren Katalysatoroberflaeche verteilen, so dass Fluessigkeitsmenisken vollkommen ausgeschlossen werden, wodurch das Katalysatorkorn besser genutzt wird.

Eine Boehmit-Tonerde mit einem SiO_2 -Gehalt von 1,8 Masse-%, pulverfoermig, hergestellt durch Mahlen eines Xerogels mittels einer Strahlmuehle, wird mit ionenfreiem Wasser angeteigt und intensiv geknetet. Zur Verbesserung der Plastizitaet und Bildsamkeit der Masse werden noch 0,5 Masse-% Salpetersaeure, bezogen auf die getrocknete Tonerde, zugesetzt und so lange geknetet, bis die Masse extrudierbar ist. Anschliessend wird sie mit einer Schneckenstrangpresse verformt. Als Duesenplatten werden dabei verwendet:

- a) Düsen mit Kleeblattprofil
- b) Düsen mit Dreizacksternprofil
- c) Düsen mit dreiarmligen Wirbelprofil gemäss vorliegender Erfindung.

Der umschreibende Durchmesser aller Stränge beträgt 2 mm. Nach dem Austritt aus den Düsen werden die Extrudate innerhalb von drei Stunden bei 313 bis 373 K getrocknet und bei 373 K zwei Stunden lang gegluht. Die erhaltenen Aluminiumoxidträger mit den speziellen Profilen werden mit einer wässrigen, ammoniakalischen Lösung, die Nickelamminnitrat und Ammoniummolybdat (VI) enthält, getränkt, vorsichtig bei 313 bis 373 K getrocknet und nochmals bei 623 K gegluht. Folgende Zusammensetzung wurde angestrebt, die bei den drei verschiedenen Katalysatortypen mit geringen Abweichungen erhalten werden konnte:

Nickel (II)-oxid	3,5 Masse-%
Molybdaen (VI)-oxid	15,0 "

Das Gesamtporenvolumen der Katalysatoren beträgt $0,61 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der Hauptteil von $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$ war im Bereich von 3 bis 8 nm fuer den Porenradius. Die Schuettdichte der Katalysatorformlinge liegen bei den drei Typen bei folgenden Werten:

a) Kleeblattprofil	0,55 kg/l
b) Dreizacksternprofil	0,53 "
c) Wirbelprofil	0,51 "

Von den drei verschiedenen Typen wurden folgende Abriebfestigkeiten ermittelt:

a) Kleeblattprofil	99,6 %
b) Dreizackprofil	99,3 %
c) Wirbelprofil	99,6 %

Aus diesen Werten kann man die guten mechanischen Kennwerte des Katalysators mit dem erfindungsgemässen Profil ablesen. Die drei Katalysatoren wurden zur Hydroentschwefelung von Vakuumdestillat eingesetzt. Die Katalysatoren wurden in einem Versuchsreaktor eingebaut und unter identischen Bedingungen geprüft. Die Arbeitsparameter waren folgendermassen:

DE 1.048.000

3315105

-2-

Druck	in MPa	3,5
Temperatur	in K	653
Belastung	in v/vh	2,0
Gas:Produkt-Verhaeltnis		
	in Nl/l	500:1

Das verwendete Vakuumdestillat hatte eine Dichte von 0,920 g/cm³ bei 293 K sowie einen Schwefelgehalt von 1,95 Masse-%.

Unter den angefuhrten Bedingungen wurde ein Raffinat erhalten, deren Schwefelgehalt nachfolgend aufgefuehrt ist.

Schwefelgehalt in Masse-% im Raffinat an Katalysator:

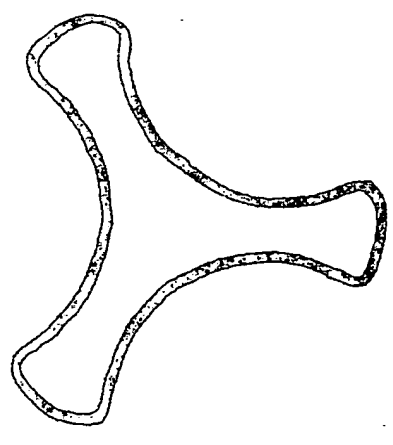
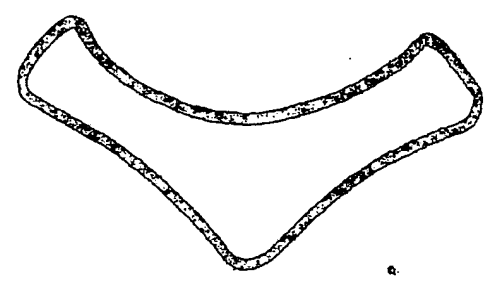
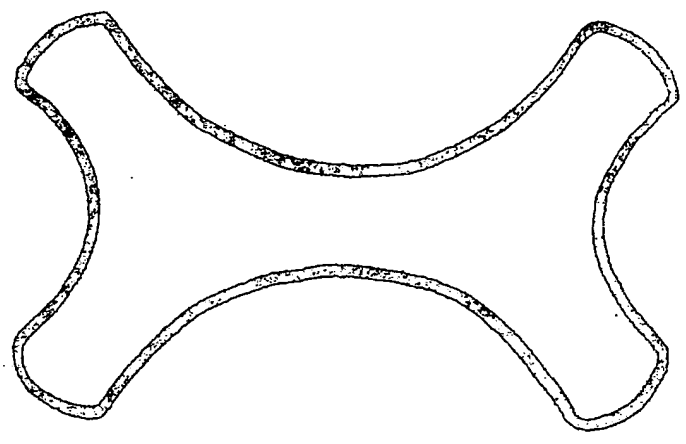
- a) mit Kleeblattprofil 0,14 Masse-% S
- b) mit Dreizacksternprofil 0,12 "
- c) mit Wirbelprofil 0,10 "

Damit zeigt der erfindungsgemaesse Katalysator gegenueber den bekannten Katalysatorformen eine hoehere Entschwefelungsleistung.

⁻⁸⁻
Leerseite

Nummer: 33 15 105
- Int. Cl.³: B 01 J 23/00
Anmeldetag: 27. April 1983
Offenlegungstag: 17. November 1983

- 9 -



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox

This Page Blank (uspto)